

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-287119

(43)Date of publication of application : 02.11.1993

(51)Int.Cl. C08K 5/3492  
C08K 3/02  
C08K 5/49  
C08L101/00

(21)Application number : 04-088956

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 09.04.1992

(72)Inventor : NISHIHARA HAJIME  
MAEDA KATSUAKI

## (54) FLAME RETARDANT RESIN COMPOSITION EXCELLENT IN APPEARANCE

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the subject composition, capable of providing a molding remarkably improved in appearance while holding the flame retardancy and suitable as household appliance parts, etc., by blending a thermoplastic resin with a phosphorus-containing flame retardant and a triazine skeleton-containing compound having a specific particle diameter.

**CONSTITUTION:** The objective composition is obtained by blending (A) a thermoplastic resin with (B) a phosphorus-containing flame retardant composed of an organophosphorus compound (preferably diphenyl resorcinyl phosphate) and/or red phosphorus and (C) a triazine skeleton-containing compound (preferably melamine) having 0.01-10 $\mu$ m particle diameter of 50% cumulative distribution measured by a laser micron sizer method so as to provide preferably 50-80wt.% component (A) and 1-40wt.% each of components (B) and (C). A polymer blend of a rubber-modified styrenic resin containing a diene-based rubber such as polybutadiene dispersed in a matrix of a vinyl aromatic polymer such as polystyrene with poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) is preferred as the component (A).

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.07.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3114897

[Date of registration] 29.09.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-287119

(43) 公開日 平成 5 年 (1993) 11 月 2 日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K	5/3492	K B N	7242-4 J	
	3/02	K A B	7242-4 J	
	5/49	K B Y	7242-4 J	
C 0 8 L	101/00			

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平4-88956	(71) 出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号
(22) 出願日	平成 4 年 (1992) 4 月 9 日	(72) 発明者	西原 一 神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 3 番 1 号 旭化成工業株式会社内
		(72) 発明者	前田 勝昭 神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 3 番 1 号 旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 外観の優れた難燃性樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 (A) 熱可塑性樹脂、(B) 有機リン化合物及び／または赤リンである含リン難燃剤及び、(C) 特定の粒子径のトリアジン骨格含有化合物を含有する樹脂組成物。

【効果】 難燃性を保持しつつ、外観を飛躍的に向上させることが可能である。この組成物は、高度な難燃性の要求される、家電部品、OA機器部品等を初めとする広い用途分野に好適である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 熱可塑性樹脂、(B) 有機リン化合物及び／または赤リンである含リン難燃剤及び、(C) トリアジン骨格含有化合物を含有する樹脂組成物であって、該(C) トリアジン骨格含有化合物の平均粒子径(レーザーミクロンサイザー法による累積分布50%粒子径)が0.01~10 $\mu$ mであることを特徴とする樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は難燃性に優れた樹脂組成物に関する。更に詳しくは、外観の優れた難燃性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 熱可塑性樹脂は、ガラス等の無機物に比較して成形性に優れることに加え、耐衝撃性に優れていることから、自動車部品、家電部品、OA機器部品を始めとする多岐の分野で使用されるに至っている。近年、かかる分野で使用されるプラスチック材料に対し、安全上の問題から、難燃性の要求が高まってきており、種々の難燃性規格が定められている。易燃性のかかる樹脂に難燃性を付与する方法として、種々の方法が考案されているが、ごく一般的には、難燃効果の高い臭素化合物などのハロゲン化合物、及び必要に応じ酸化アンチモンを樹脂に添加する方法が採用されている。臭素化合物としては、テカプロモジフェニルエーテル、テトラプロモビスフェノールA、プロム化フタルイミドなどの核臭素置換芳香族化合物が知られているが、これらの難燃剤の添加による方法は優れた難燃性が得られるものの、衝撃強度や熱変形温度が低下し、場合によっては難燃剤が樹脂の成形品表面にブリード・アウトして成形品外観を悪化させたりするなどの問題を有していた。更にまた樹脂の成形時に、ハロゲン化合物の熱分解により、人体に有害なガスを発生したり、金型及びスクリーンを腐蝕するなどの問題を有していた。

【0003】 このためハロゲン化合物を用いずに難燃化する方法が検討されている。かかる方法として、樹脂に水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどの水和金属化合物を添加する方法が知られているが、十分な難燃性を得るためには、上記水和金属化合物を多量に添加する必要があり、樹脂本来の特性が失われるという欠点を有していた。

【0004】 一方、このような水和金属化合物を用いない方法として、ビニル芳香族樹脂、ポリフェニレンエーテル、有機リン化合物、トリアジン及び／又はその誘導体より選ばれる含窒素化合物よりなる難燃性樹脂組成物(特開昭54-38348号公報、特開昭54-38349号公報、欧州特許第311,909号明細書)、ABS樹脂に赤リン、メラミン、熱架橋硬化性樹脂を配合してなる難燃性樹脂組成物(特開昭61-291643

号公報)が提案されている。しかしながら、上記特開昭54-38348号公報、特開昭54-38349号公報、欧州特許第311,909号明細書、及び特開昭61-291643号公報に記載の樹脂組成物は、いずれもハロゲン化合物を用いない有用な難燃性樹脂材料ではあるが、流動性の低いポリフェニレンエーテルを主体としているため、樹脂組成物の成形性が劣るという問題があった。

【0005】 そして更には、トリアジン骨格含有化合物の一つであるメラミンは、不溶不融であるために成形品表面に露出したものは表面平滑性を損うという問題があった。その上、黒色系着色剤で濃色系の色に調色するとメラミンが斑点状に浮かび上がり外観を著しく損うという問題も発生した。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような現状に鑑み、上記のような問題点のない、即ち、外観の優れた難燃性樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは熱可塑性樹脂の外観の改良を鋭意検討した結果、従来の(A)熱可塑性樹脂と(B)含リン難燃剤に対して、(C)特定の粒子径のトリアジン骨格含有化合物を組み合わせることにより、驚くべきことに難燃性を保持しつつ、外観の飛躍的に向上した成形品が得られることを見出し、本発明に到達した。

## 【0008】 即ち、本発明は;

(A)熱可塑性樹脂、(B)有機リン化合物及び／または赤リンである含リン難燃剤及び、(C)トリアジン骨格含有化合物を含有する樹脂組成物であって、該(C)トリアジン骨格含有化合物の平均粒子径(レーザーミクロンサイザー法による累積分布50%粒子径)が0.01~10 $\mu$ mであることを特徴とする外観の優れた難燃性樹脂組成物を提供するものである。

【0009】 以下、本発明を詳しく説明する。本発明の樹脂組成物は、(A)熱可塑性樹脂、(B)含リン難燃剤及び(C)特定の粒子径のトリアジン骨格含有化合物からなり、(A)、(B)、(C)のいずれを欠いても発明の目的を達成することが難しくなる。上記(A)成分は成形用樹脂組成物の主成分をなし、成形品の強度保持の役割を担い、(B)成分は(A)成分に対して難燃性を付与するための成分であり、(C)成分は(B)成分の難燃性の促進作用のための成分である。ここで、(C)成分の平均粒子径が0.01~10 $\mu$ mにあることによって初めて難燃性と優れた外観が兼備される。

【0010】 本発明の上記(A)成分の熱可塑性樹脂とは、ポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリフェニレンエーテル系、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリフェニレンスルフィド系、ポリカーボ

ネート系、ポリメタクリレート系等の熱可塑性樹脂である。ここで、特に熱可塑性樹脂としてポリスチレン系熱可塑性樹脂が好ましく、更にはゴム変性スチレン系樹脂とポリフェニレンエーテルとのポリマーブレンド体により好ましい。

【0011】本発明の上記(A)成分のゴム変性スチレン系樹脂とは、ビニル芳香族系重合体よりなるマトリックス中にゴム状重合体が粒子状に分散してなるグラフト重合体をいい、ゴム状重合体の存在下に芳香族ビニル単量体及び必要に応じ、これと共重合可能なビニル単量体を加えて単量体混合物を公知の塊状重合、塊状懸濁重合、溶液重合、または乳化重合することにより得られる。

【0012】このような樹脂の例としては、耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂(アクリロニトリル-ブタジエ-スチレン共重合体)、AAS樹脂(アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体)、AES樹脂(アクリロニトリル-エチレン-プロピレン-スチレン共重合体)等が挙げられる。ここで、前記ゴム状重合体は、ガラス転移温度( $T_g$ )が $-30^{\circ}\text{C}$ 以下であることが必要であり、 $-30^{\circ}\text{C}$ を越えると耐衝撃性が低下する。

【0013】このようなゴム状重合体の例としては、ポリブタジエン、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(アクリロニトリル-ブタジエン)等のジエン系ゴム及び上記ジエンゴムを水素添加した飽和ゴム、イソブレンゴム、クロロブレンゴム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム及びエチレン-プロピレン-ジエンモノマー三元共重合体(EPDM)等を挙げることができ、特にジエン系ゴムが好ましい。

【0014】グラフト重合可能な単量体混合物中の必須成分の芳香族ビニル単量体とは、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、パラメチルスチレン、p-クロロスチレン、p-プロモスチレン、2,4,5-トリプロモスチレン等であり、スチレンが最も好ましいが、スチレンを主体に上記他の芳香族ビニル単量体を共重合してもよい。

【0015】また、ゴム変性スチレン系樹脂の成分として必要に応じ、芳香族ビニル単量体に共重合可能な単量体成分を一種以上導入することができる。耐油性を高める必要のある場合は、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル単量体を用いることができる。そして、ブレンド時の溶融粘度を低下させる必要のある場合は、炭素数が1~8のアルキル基からなるアクリル酸エステルを用いることができる。また更に、重合体組成物の耐熱性を更に高める必要のある場合は、 $\alpha$ -メチルスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、N-置換マレイミド等の単量体を共重合してもよい。単量体混合物中に占める上記ビニル芳香族単量体と共重合可能なビニル単量体の含量は0~40重量%で

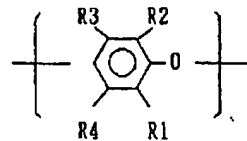
ある。

【0016】本発明のゴム変性スチレン系樹脂におけるゴム状重合体は、好ましくは5~80重量%、更に好ましくは10~50重量%、グラフト重合可能な単量体混合物は、好ましくは95~20重量%、更に好ましくは90~50重量%の範囲にある。この範囲外では、目的とする重合体組成物の耐衝撃性と剛性のバランスが取りにくくなる。更には、スチレン系重合体のゴム粒子系は、0.1~5.0 $\mu\text{m}$ が好ましく、特に0.2~3.0 $\mu\text{m}$ が好適である。上記範囲外では、耐衝撃性が低下する傾向を生ずる。

【0017】本発明の(A)成分のポリフェニレンエーテル(以下PPEと略称する。)とは、下記式で示される結合単位からなるホモ重合体及び/又は共重合体である。

【0018】

【化1】



【0019】但し、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ は、それぞれ水素、炭化水素、または置換炭化水素基からなる群から選択されるものであり、互いに同一でも異なってもよい。このPPEの具体的な例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体等が好ましく、中でも、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)が好ましい。かかるPPEの製造方法は特に限定されるものではなく、例えば、米国特許第3,306,874号明細書記載の方法による第一銅塩とアミンのコンプレックスを触媒として用い、例えば、2,6-キシレソールを酸化重合することにより容易に製造でき、そのほかにも米国特許第3,306,875号明細書、米国特許第3,257,357号明細書、米国特許第3,257,358号明細書及び特公昭52-17880号公報、特開昭50-51197号公報に記載された方法で容易に製造できる。本発明にて用いる上記PPEの還元粘度(0.5g/dl、クロロフィルム溶液、 $30^{\circ}\text{C}$ 測定)は、0.20~0.7dl/gの範囲にあることが好ましく、0.30~0.60dl/gの範囲にあることがより好ましい。PPEの還元粘度に関する上記要件を満たすための手段としては、前記PPEの製造の際の触媒量の調整などを挙げることができる。

【0020】また、本発明の(B)成分の含リン難燃剤とは、赤リン及び/または有機リン化合物である。上記赤リンの具体例としては、一般の赤リンの他に、その表面をあらかじめ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシ

5

ウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物の皮膜で被覆処理されたもの、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物及び熱硬化性樹脂よりなる皮膜で被覆処理されたもの、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物の皮膜の上に熱硬化性樹脂の皮膜で二重に被覆処理されたものなども好適に用いることができる。

【0021】(B)成分の有機リン化合物としては、ホスフィン、ホスフィンオキシド、ピホスフィン、ホスホニウム塩、ホスフィン酸塩、リン酸エステル、亜リン酸エステル等を挙げることができる。より具体的には、メチルネオペンチルフォスファイト、ペンタエリスリトールジエチルジフォスファイト、メチルネオペンチルフォスフォネート、フェニルネオペンチルフォスフェート、ペンタエリスリトールジフェニルジフォスフェート、ジシクロペンチルハイポジフォスフェート、ジネオペンチルハイポフォスファイト、フェニルピロカテコールフォ\*

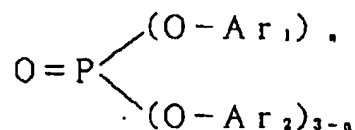
6

\*スファイト、エチルピロカテコールフォスフェート、ジピロカテコールハイポジフォスフェートなどを挙げることができる。

【0022】ここで、(B)成分の有機リン化合物として、ヒドロキシル基を含有した芳香族系リン酸エステルが好ましい。上記、ヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステルとは、トリクレジルホスフェートやトリフェニルホスフェートやそれらの縮合リン酸エステル等に1個または2個以上のフェノール性水酸基を含有したリン酸エステルであり、例えば下記の化合物である。

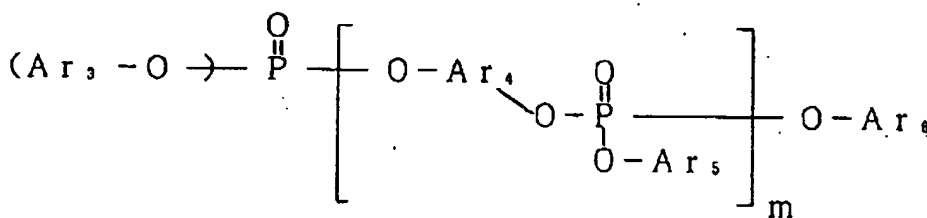
【0023】

【化2】



【0024】

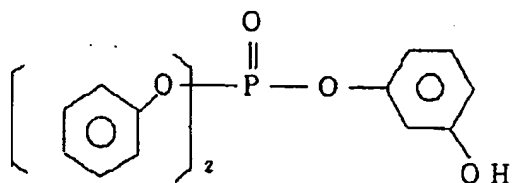
【化3】



【0025】(但し、 $\text{Ar}_1$ 、 $\text{Ar}_2$ 、 $\text{Ar}_3$ 、 $\text{Ar}_4$ 、 $\text{Ar}_5$ 、 $\text{Ar}_6$ は、フェニル基、キシレニル基、エチルフェニル基、イソプロピルフェニル基、ブチルフェニル基から選ばれる芳香族基であり、(B)リン酸エステル中に少なくとも1個のヒドロキシル基が上記芳香族基に置換されている。また、 $n$ は0~3の整数を表わし、 $m$ は1, 2, 3, 4, 5、又は、それ以上の整数を表す。)本発明の(B)ヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステルの中でも特に、ジフェニルレゾルシニルフォスフェート化4が好ましく、その製造方法は、例えば特開平1-223158号公報に開示されており、フェノール、ヒドロキシフェノール、塩化アルミニウム及びオキシ塩化リンの反応により得られる。

【0026】

【化4】



【0027】本発明の(C)成分のトリアジン骨格含有化合物とは、(B)含リン難燃剤の難燃助剤として一層の難燃性を向上させるための成分である。その具体例と

しては、メラミン、サクシノグアナミン、アジボグアナミン、メチルグルタログアナミン、メラミンホスフェート、メラミンシアヌレート等を挙げることができるが、メラミンが最も好ましい。

【0028】ここで、上記(C)成分の平均粒子径(レーザーミクロンサイザー法による累積分布50%粒子径)が0.01~10 $\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。その平均粒子径が10 $\mu\text{m}$ を越えると、黒色系着色剤で濃色系の色に調色した場合、斑点状に浮かび上がり外観が著しく低下し、一方、それが0.01 $\mu\text{m}$ 未満では、成形時に2次凝集を起こし同様に外観を損う。

【0029】本発明の(C)成分の微粒子化の方法については、公知の湿式ボールミル粉碎法や、ハンマーミル、ロータリーカッターミル、ゲージミル等の粉碎機による方法等が知られている。また、本発明の樹脂組成物に必要に応じて、(D)濃色系着色剤、(E)高級脂肪酸アミド化合物を配合することができる。

【0030】上記(D)濃色系着色剤とは、顔料または染料から選ばれ、例えば黒色顔料としてカーボン・ブラックが一般的であり、チャンネル・ブラック、ファーンズ・ブラック、アセチレン・ブラック、アントラセン・ブラック、油煙・松煙、黒鉛等が知られている。一方、黒色染料としてアリザリン・ブルー・ブラックB等が用

【0031】上記(E)高級脂肪酸アミド化合物は、流動性向上のための成分であり、高級脂肪酸と、(イ)ジアミン類または(ロ)アミノアルコール類との反応物である。ここで、高級脂肪酸とは炭素数11~21のアルキル基またはアルケニル基を有する脂肪酸であり、特にステアリン酸が好ましい。

【0032】また、上記ジアミン類とは炭素数2~10の炭化水素のジアミン類であり、特にエチレンジアミンが好ましい。更には、上記アミノアルコール類とは炭素数2~10の炭化水素のアミノアルコール類であり、例えばモノエタノールアミン、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール等が挙げられる。

【0033】本発明の(E)成分の高級脂肪酸アミド化合物としては特に、エチレン・ビス・ステアリルアミド(Ethylenebisstearamide)が好ましく、難燃性と耐熱性と耐衝撃性を保持しつつ、流動性を向上させる。本発明の樹脂組成物を構成する(A)熱可塑性樹脂と(B)含リン難燃剤と(C)トリアジン骨格含有化合物と(D)濃色系着色剤と(E)高級脂肪酸アミド化合物との量比については、(A)が50~80重量%、(B)が1~40重量%、(C)が1~40重量%、(D)が0~20重量%、(E)が0~20重量%の範囲にあることが好ましい。上記範囲外では、難燃性と耐熱性と耐衝撃性のバランスが取りにくくなる傾向にある。

【0034】本発明の樹脂組成物は、上記各成分を市販の単軸押出機あるいは、二軸押出機などで例えば熔融混練することなどにより得られるが、その際にBHT等の酸化防止剤、紫外線吸収剤、錫系熱安定剤、難燃剤、ステアリン酸、ステアリン酸亜鉛等の滑剤、充填剤、補強

$t_1 / t_0$

$$\eta_{sp}/c = \frac{C}{C} \quad (C: \text{ポリマー濃度 } g/dl)$$

C

(3) 引張強さ、引張伸び; ASTM-D638に準拠した方法で測定した。

(4) 曲げ強さ、曲げ弾性率; ASTM-D790に準拠した方法で測定した。

(5) アイゾット衝撃強度; ASTM-D256に準拠した方法で測定した(Vノッチ、1/4"試験片)

(6) ピカット軟化温度; ASTM-D1525に準拠した方法で測定し、耐熱性の尺度とした。

(7) メルトフローレイト(MFR); 流動性の指標でASTM-D-1238に準拠した方法で測定した。荷重5kg、熔融温度200℃の条件で10分間あたりの押出量(g/10min)から求めた。

(8) 難燃性及びドリップ性

UL-94に準拠したVB(Vertical Burning)法により評価した(1/8インチ試験片での評価)。

(9) トリアジン骨格含有化合物の平均粒子径

\* 剤、染料、顔料等を必要に応じて添加することができる。

【0035】このようにして得られた本発明の組成物を例えば、射出成形または押出成形することにより、外観と難燃性の優れた成形品が得られる。

【0036】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれにより何ら制限を受けるものではない。なお、実施例、比較例における測定は、以下の方法もしくは測定機器を用いて行った。

(1) ゴム重量平均粒子径; ゴム変性スチレン系樹脂の重量平均粒子径は、樹脂組成物の超薄切片法により撮影した透過型電子顕微鏡写真中のブタジエン系重合体粒子径を求め、次式により算出する。

【0037】

$$\text{重量平均粒子径} = \sum N_i \cdot D_i^4 / \sum N_i \cdot D_i^3$$

(ここに $N_i$ は、粒子径が $D_i$ であるブタジエン系重合体粒子の個数である。)

(2) 還元粘度 $\eta_{sp}/c$

ゴム変性スチレン系樹脂1gにメチルエチルケトン18mlとメタノール2mlの混合溶媒を加え、25℃で2時間振盪し、5℃、18000rpmで30分間遠心分離する。上澄み液を取り出しメタノールで樹脂分を析出させた後、乾燥した。

【0038】このようにして得られた樹脂0.1gをトルエンに溶解し、濃度0.5g/dlの溶液とし、この溶液10mlをキャノン-フェンスケ型粘度計に入れ、30℃でこの溶液流下秒数 $t_1$ を測定した。一方、別と同じ粘度計で純トルエンの流下秒数 $t_0$ を測定し、以下の数式により算出した。

トリアジン骨格含有化合物をジメチルホルムアミド(DMF)に分散させ、セイシン企業(株)製、SK LASER MICRON SIZER 7000Sで粒度分布を測定した。平均粒子径は、最小粒子からカウントした場合に全粒子中で50%を占める(累積分布50%)時の粒子径を言う。図4を参考にされたい。

(10) 外観

樹脂組成物の射出成形品を目視で判定した。また、倒立型金属顕微鏡(OLYMPUS(株)製、PEN3)で表面状態を観察した。

【0039】

【実施例1】

(イ) ゴム変性スチレン系樹脂(HIPS)

ゴム変性スチレン系樹脂として市販のHIPSを用いた。

a) HIPS-1 (旭化成工業(株)製 スタイロンH 8117)

## 組成:

ポリブタジエン〔(シス1, 4結合/トランス1, 4結合/ビニル  
1, 2結合=95/2/3 (重量比)) 12.3 重量%  
ポリスチレン 87.53重量%  
ミネラルオイル 0.17重量%

還元粘度  $\eta_{sp}/c=0.79$ 

\* b) HIPS-2 (旭化成工業 (株) 製 スタイロンH

ゴムの重量平均粒子径 1.25  $\mu\text{m}$ 

\* 9010)

## 組成:

ポリブタジエン (HIPS-1と同一) 9.5 重量%  
ポリスチレン 88.5 重量%  
ミネラルオイル 2.0 重量%

還元粘度  $\eta_{sp}/c=0.61$ ゴムの重量平均粒子径 1.85  $\mu\text{m}$ 

## (ロ) ポリフェニレンエーテル (PPE) の製造

酸素吹き込み口を反応機底部に有し、内部に冷却用コイル、攪拌羽根を有するステンレス製反応機の内部を窒素で充分置換したのち、臭化第2銅54.8g、ジ-n-ブチルアミン1110g、及びトルエン20リットル、n-ブタノール16リットル、メタノール4リットルの混合溶媒に、2, 6-キシレノール8.75kgを溶解して反応機に仕込んだ。攪拌しながら反応機内部に酸素を吹き込み続け、内温を30℃に制御しながら180分間重合を行った。重合終了後、析出したポリマーをろ別した。これにメタノール/塩酸混合液を添加し、ポリマー中の残存触媒を分解し、さらにメタノールを用いて充分洗浄した後乾燥し、粉末状のポリフェニレンエーテルを得た (PPEと称する。)。還元粘度は0.55dl/gであった。

【0040】また、このPPEとポリスチレン (旭化成工業 (株) 製 商品名スタイロン685) を重量比で70/30で混合し、2軸押出機で350℃で熔融押出を行なった。得られたペレットをPPE-MBと称する。

## (ハ) 含リン難燃剤

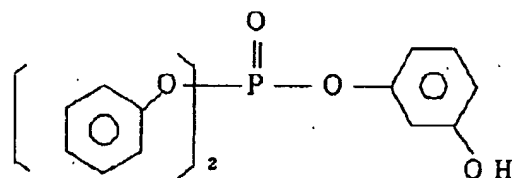
a) ヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステルを含有した有機リン化合物の製造

フェノール122.7重量部 (モル比2.0)、塩化ア※

※ルミニウム0.87重量部 (モル比0.01) をフラスコに取り90℃でオキシ塩化リン100重量部 (モル比1.0) を1時間かけて滴下した。生成した中間体にレゾルシン71.7重量部 (モル比1.0) を加え更に反応させた。反応を完結させるために、徐々に昇温し最終的には180℃まで温度を上げてエステル化を完了させた。次いで反応生成物を冷却し、水洗して触媒及び塩素分を除去してリン酸エステル混合物 (以下FRと称する) を得た。この混合物をGPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) により分析したところ、ジフェニルレゾルシニルホスフェート (下式5、以下TPPOHと称する) とトリフェニルホスフェート (以下TPPと称する) と、芳香族縮合リン酸エステル (下式6、以下TPPダイマーと称する) からなり、重量比がそれぞれ54.2/18.3/27.5であった。

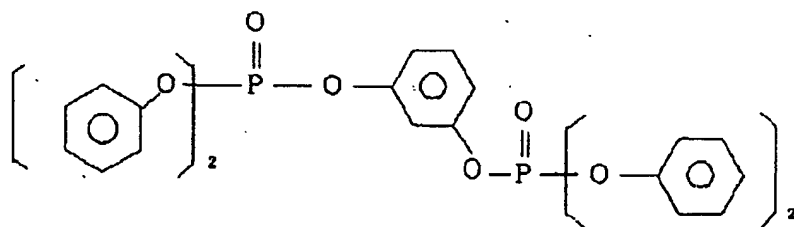
【0041】

【化5】



【0042】

【化6】



## 【0043】(ニ) トリアジン骨格含有化合物

トリアジン骨格含有化合物として、市販のメラミン (平均粒子径1.6  $\mu\text{m}$  三井東圧化学 (株) 製、商品名微粉メラミン) を用いた。 (ML-1と称する。)

## (ホ) 高級脂肪酸アミド

高級脂肪酸アミドとして、市販のエチレンビスステアリ

ルアミド (花王 (株) 製 商品名花王ワックスEB F) を用いた (EBSと称する)。

## (ヘ) 黒色着色剤

黒色着色剤として、市販のカーボンブラック (キャボット社製) を用いた。

【0044】また、このカーボンブラックとポリスチレ

ン（旭化成工業（株）製 商品名スタイロン679）と上記EBSとを重量比で45/50/5で混合し、2軸押出機で熔融押出を行なった。得られたペレットをCB-MBと称する。

（ト）組成物の調整及び評価

上記HIPS-1/HIPS-2/PPE-MB/FR/ML-1/EBS/CB-MBを重量比で45/44/36/25/20/3/1の比率で混合し、30mmφ2軸押出機（ナカタニ機械（株）製 型式AS30）で260℃で熔融押出し、ペレットを作製した。

【0045】次いで、得られたペレットを射出成形機（東芝機械（株）製 型式IS80A）でシリンダー温度200℃金型温度60℃の条件で試験片を作製し、外観及び各種物性評価を行なった。表1にその結果を示す。また図1に成形品の表面の顕微鏡写真の模式図を示す。

【0046】

【実施例2】実施例1において、ML-1の代わりに市販のメラミン〔（平均粒子径5.0μm、日産化学（株）製、商品名微粉メラミン）（ML-2と称する）〕を用いること以外、実施例1と同一の実験を繰り返した。表1にその結果を示す。また、図2に成形品の表面の顕微鏡写真の模式図を示す。

【0047】

【比較例1】実施例1において、ML-1の代わりに市販のメラミン〔（平均粒子径20.0μm、三井東圧化学（株）製）（ML-3と称する）〕を用いること以外、実施例1と同一の実験を繰り返した。表1にその結果を示す。また、図3に成形品の表面の顕微鏡写真の模式図を示す。

【0048】

【表1】

	メラミン の平均 粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	MFR (g/10分)	アイゾット 衝撃強さ ( $\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}$ )	引張 強さ ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	引張 伸度 (%)	曲げ 強さ ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	曲げ 弾性率 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	ビカット 軟化温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	UL-94-VD法による燃焼テスト			成形品 外観
									消費時間 (秒)	火種の 滴下	判定	
実施例 1	1.6	6.7	7.1	265	8	440	20900	95.1	5.0	無	V-0	良好 (図1)
実施例 2	5.0	6.4	7.4	275	9	460	21800	95.3	4.9	無	V-0	良好 (図2)
比較例 1	20.0	4.4	6.7	265	11	490	25600	97.7	4.0	無	V-0	白い斑点が 多数見られ る(図3)

【0049】

【発明の効果】本発明の組成物は、特に濃色系成形体用において優れた外観を有する難燃性樹脂組成物である。この組成物は、家電部品、OA機器部品等に好適であり、産業界に果たす役割は大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の樹脂組成物（メラミンの平均粒子径1.6μm）の倒立型金属顕微鏡の写真の模式図である。

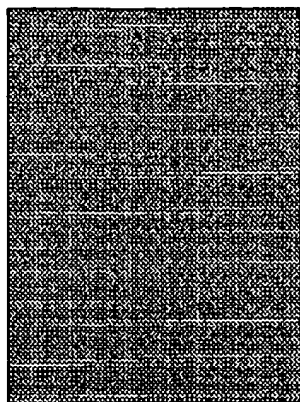
【図2】実施例2の樹脂組成物（メラミンの平均粒子径5.0μm）の倒立型金属顕微鏡の写真の模式図であ



る。

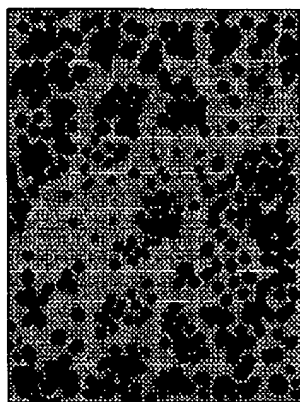
【図3】比較例1の樹脂組成物（メラミンの平均粒子径  $20.0\ \mu\text{m}$ ）の倒立型金属顕微鏡の写真の膜式図であ

【図1】



100  $\mu\text{m}$

【図3】

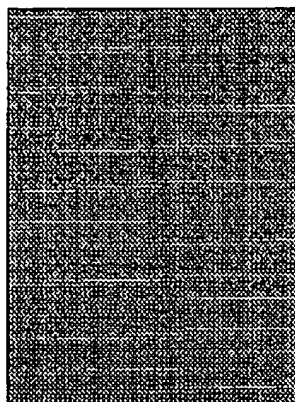


100  $\mu\text{m}$

る。

【図4】本発明でいう（C）成分の粒子径の測定方法である。

【図2】



100  $\mu\text{m}$

【図4】

